

011556488

WPI Acc No: 97-532969/199749

Heat-resistant antistatic agent used for imparting long lasting and heat resistant anti-static to various thermoplastic resins - comprises a polymer containing quaternary ammonium base having a counter ion of monovalent metal fluoride ion

Patent Assignee: ARAKAWA CHEM IND LTD (ARAK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 9255939	A	19970930	JP 9697483	A	19960326	C09K-003/16	199749 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9697483 A 19960326

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 9255939	A		6			

Abstract (Basic): JP 9255939 A

A heat-resistant antistatic agent (P) contains a polymer (A) containing quaternary ammonium base (A1), having a counter ion which is the monovalent metal fluoride ion (A2).

Also claimed is a manufacturing method (M) of (P) comprising an ion exchange process, where (A) is obtained by quaternarising with a quaternarising agent (A3) subjected to a counter ion exchange reaction by adding alkali metal salt of (A2).

USE - (P) is suitable for imparting long lasting and heat-resistant antistaticity to various thermoplastic resins.

ADVANTAGE - (P) has good heat resistance and antistaticity, so the antistaticity of thermoplastic resins that were rendered antistatic with it do not deteriorate even during thermal moulding processes at high temperatures.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255939

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/16	1 0 6		C 0 9 K 3/16	1 0 6 E
	1 0 1			1 0 1 Z
C 0 8 L 101/00	L T B		C 0 8 L 101/00	L T B

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-97483

(22) 出願日 平成8年(1996)3月26日

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72) 発明者 水家 次朗

つくば市大久保5番地荒川化学工業株式会社筑波研究所内

(54) 【発明の名称】 耐熱性帯電防止剤およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 四級アンモニウム塩基を有するポリマーを用いた熱可塑性樹脂用帯電防止剤の耐熱性を改良すること。

【解決手段】 四級化剤により四級化された四級アンモニウム塩基を有するポリマーに、金属フッ素化物アルカリ金属塩を加えて対イオン交換を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 四級アンモニウム塩基を有するポリマーを含有する耐熱性帯電防止剤であって、当該四級アンモニウム塩基の対イオンが一価の金属フッ素化物イオンであることを特徴とする耐熱性帯電防止剤。

【請求項2】 対イオンの一価の金属フッ素化物イオンが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- または SbF_6^- である請求項1記載の耐熱性帯電防止剤。

【請求項3】 四級化剤により四級化された四級アンモニウム塩基を有するポリマーに、金属フッ素化物アルカリ金属塩を加えて対イオン交換を行うことを特徴とする請求項1または2記載の耐熱性帯電防止剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、耐熱性帯電防止剤およびその製造方法に関する。本発明の耐熱性帯電防止剤は、耐熱性が良好であり各種の熱可塑性樹脂の永久帯電防止剤として利用できる。

【0002】

【従来の技術】従来より、四級アンモニウム塩基を有するポリマーは、熱可塑性樹脂の有効な永久帯電防止剤として知られており、たとえば、特公昭49-16033号公報や特開昭63-54466号公報に記載されているように、相当するアミノ基にアルキルハライド、スルホン酸エステル類、アルキルリン酸類やアルキル硫酸類等の四級化剤を作用させて製造されている。特に耐熱性の点から、これらのなかでもスルホン酸エステル類またはアルキル硫酸類の四級化剤が好ましいとされてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの四級アンモニウム塩基を有するポリマーでも、耐熱性が實際上十分ではなく、成型温度が高い熱可塑性樹脂の帯電防止剤に使用する場合には、四級アンモニウム塩基の熱分解によるガスの発生や着色が問題となっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の現状に鑑み鋭意検討を重ねた。その結果、四級アンモニウム塩は加熱により対イオンや水が求核剤として置換基を攻撃して徐々に分解することが知られていること、さらには、たとえばベンジルアンモニウム塩等の四級アンモニウム塩がボスカチオン重合の熱潜在性重合開始剤としての特性は対イオンの求核性に大きく依存しているとする報告が（例えば、ジャーナル オブポリマーサイエンス、パートC：ポリマー レター エディション (Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Letter Edition) 誌、26巻、453頁、1988年記載）、対イオンの求核性が四級アンモニウム塩の熱分解挙動へ顕著に影響することを示唆していることから、四級アンモニウム塩の対イオンをより求核性の低い安定なイオンに変換することにより四級アンモニウム塩基を有するポ

リマーの耐熱性を向上させることができると考えられた。

【0005】そして、ベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩は、金属フッ素化物アルカリ金属塩と容易に対イオンを変換できることが既に知られていたことから、この対イオン変換を利用して、四級アンモニウム塩基の対イオンを、求核性の低い安定な一価の金属フッ素化物イオンに転換すれば、求核性が低く安定な対イオンの四級アンモニウム塩基を有するポリマーが得られ、当該四級アンモニウム塩基を有するポリマーによれば、永久帯電防止性を維持したまま耐熱性が向上し、成型時の熱分解による熱可塑性樹脂組成物の着色やガス発生による、いわゆるシルバーと呼ばれるような不具合の発生を抑制できることを見出した。本発明はかかる新たな知見に基づいて完成されたものである。

【0006】すなわち、本発明は、四級アンモニウム塩基を有するポリマーを含有する耐熱性帯電防止剤であって、当該四級アンモニウム塩基の対イオンが一価の金属フッ素化物イオンであることを特徴とする耐熱性帯電防止剤、および、四級化剤により四級化された四級アンモニウム塩基を有するポリマーに、金属フッ素化物アルカリ金属塩を加えて対イオン交換を行うことを特徴とする前記耐熱性帯電防止剤の製造方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の、金属フッ素化物アルカリ金属塩により対イオンの変換が行われる四級アンモニウム塩基を有するポリマーとは、四級化剤を用いて四級化された四級アンモニウム塩基が導入されたポリマーであれば特に制限されない。一般に、この様な四級アンモニウム塩基を有するポリマーは、①四級アンモニウム塩基に対応するアミノ基を有するポリマーを四級化剤により四級化する方法や②対応するアミノ基を有するビニルモノマーを四級化剤により四級化した四級アンモニウム塩基を有するビニルモノマーを単独重合又は他のビニルモノマーと共重合することにより製造できる。

【0008】前記四級アンモニウム塩基に対応するアミノ基は、例えば、

【0009】

一般式(1)： $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^1\text{R}^2$

【0010】(式中、 n は2～4の整数を示し、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数1～9のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す)で表される。かかるアミノ基を有するビニルモノマーの具体例としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート(なお、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。以下、(メタ)とは同様の意味である。)、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシエチルア

ミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等をあげることができる。

【0011】また、モノマーもしくはポリマーに導入された四級アンモニウム塩基は、前記アミノ基を四級化剤により四級化したものであり、例えば、

【0012】

一般式 (2) :- $(CH_2)_n - N^+ R^1 R^2 R^3 Y^-$

【0013】(式中、 n 、 R^1 、 R^2 は前記と同じ、 R^3 は炭素数1~9のアルキル基もしくは炭素数1~9のアルキル基を有してもよいベンジル基を示し、 Y は RSO_3 、 $ROSO_3$ またはハロゲン原子 (但し、 R は炭素数1~20のアルキル基または炭素数1~20のアルキル基を有してもよいフェニル基を示す) を示す) で表される。

【0014】前記アミノ基の四級化剤による四級化は公知の方法を採用することができる。通常は、アミノ基に対して等モル以上の四級化剤をビニルモノマーまたはポリマー溶液に滴下することによって行うことができる。四級化の反応時の温度は90℃程度以下であり、特にビニルモノマーを四級化する場合には30℃程度以下が好ましく、反応時間は1~4時間程度である。また、四級化を行う際の溶媒は、対応するアミノ基を有するモノマーまたはポリマー、および四級化された四級アンモニウム塩基を有するモノマーまたはポリマーを、ともに溶解できるものであれば特に制限されない。例えば、アセトンやテトラヒドロフラン等の低沸点極性溶媒、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン等のアミド化合物、またはジメチルスルホキシド等の極性溶媒をあげることができる。これらの溶媒は単独もしくは複数組み合わせることができる。また、必要に応じて、四級アンモニウム塩基を有するモノマーまたはポリマーに対する溶解性のない溶媒を、前記溶解性の良好な溶媒の溶解性を損なわない範囲で混合して使用することもできる。

【0015】四級化剤の具体例としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸等のアルキル硫酸、 p -トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステルおよびアルキルクロライド、アルキルブロマイド、ベンジルクロライド等のハロゲン化アルキルがあげられる。

【0016】また、アミノ基を有するビニルモノマーまたは四級アンモニウム塩基を有するビニルモノマーと共重合させる他のビニルモノマーは、各種物性を改善するために適宜に選択して使用でき、共重合するものであれば制限を受けない。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、プロモスチレンなどの芳香族ビニル化合物、(メ

タ) アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリルアミド、 N -メチル (メタ) アクリルアミド、 N -エチル (メタ) アクリルアミド、 N -ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド類および酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類等をあげることができる。これらのビニルモノマーは、単独または複数組み合わせ使用することが可能である。

【0017】四級アンモニウム塩基を有するポリマーの共重合組成に関しては、特に制限を受けず最終的な用途における性能を考慮して任意に設定することができるが、四級アンモニウム塩基を有するビニルモノマーまたはアミノ基を有するビニルモノマーの割合が全ビニルモノマーの5モル%以上であるのが永久帯電防止剤に川いるためには好ましい。

【0018】なお、前記アミノ基もしくは四級化剤で四級化された四級アンモニウム塩基を有するビニルモノマーの単独重合または他のビニルモノマーとの共重合の方法は特に限定されず、通常の公知の方法を用いることができる。すなわち、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤の存在下において、反応温度30~100℃程度で溶液重合を行うことができる。また、重合または共重合の際のモノマー全体の濃度は、通常10~90重量%程度、好ましくは20~80重量%の範囲で行われる。また、得られたポリマーの重量平均分子量は1000~50000であるのが好ましい。重量平均分子量が低すぎる場合には、永久帯電防止性が得られないばかりか、耐熱性が低下するため好ましくない。

【0019】四級化剤により四級化された四級アンモニウム塩基を有するポリマーの対イオンを一価の金属フッ素化物イオンに交換する方法は特に制限を受けず、公知の方法を採用することができる。通常は、前記のようにして得られた四級アンモニウム塩基を有するポリマー

(対イオンは、通常、 RSO_4^- 、 $ROSO_3^-$ またはハロゲンイオンである) の水または水溶性溶剤の溶液に、金属フッ素化物アルカリ金属塩の水溶液を滴下、混合することにより行うことができる。

【0020】対イオン交換にあたり、四級アンモニウム塩基を有するポリマーの水溶液の調製は、四級アンモニウム塩基を有するポリマーを、再沈殿または加温もしくは減圧下で溶媒を除去することにより固体として分離した後、水に溶解させる方法、または水溶性溶剤中で四級化を行った後に水を添加する方法により行うことができる。ここでポリマー溶液の濃度は50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。濃度が高すぎると溶液粘度が高くなり混合操作が困難になるため好ましくない。なお、溶媒を除去して四級アンモニウム塩基を有するポ

リマーを得るためには、溶媒除去時の温度をできるだけ低くすることが望ましい。そのために、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体等のポリアルキレンオキサイド類を溶融時の粘度を低減させる目的で添加することができる。かかる添加剤の使用量は、溶融時の粘度、流動性等を考慮して任意に設定できるが、通常、ポリマーに対して50重量%以下、好ましくは10～50重量%程度の範囲である。

【0021】一方、前記四級アンモニウム塩基を有するポリマーの水溶液に混合する金属フッ素化物アルカリ金属塩の水溶液濃度は、通常、50重量%以下、好ましくは20重量%以下に調製する。金属フッ素化物アルカリ金属塩としては、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- のアルカリ金属塩を使用することができる。アルカリ金属としてはリチウム、カリウム、ナトリウムがあげられる。また、対イオン交換に使用される金属フッ素化物アルカリ金属塩の使用量は、前記四級アンモニウム塩基を有するポリマー中の対イオン（ RSO_3^- 、 RSO_3^- またはハロゲンイオン）に対して50当量%以上、好ましくは100当量%以上である。使用量が50当量%未満では、対イオンの変換率が50%未満となり耐熱性向上が見られなくなるため好ましくない。なお、使用量の上限は特に制限されないが過剰量を使用する場合には実用的な範囲で行えばよい。

【0022】また、対イオン交換は、前記のように水溶液中で行える他に、前記四級化剤により四級化された四級アンモニウム塩基を有するポリマーおよび本発明の対イオンを金属フッ素化物イオンに変換した四級アンモニウム塩基を有するポリマーの溶解性を考慮して、メタノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどの水溶性溶剤中で行うことができる。その際のポリマー溶液の濃度は50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。濃度が高すぎると溶液粘度が高くなり混合操作が困難になるため好ましくない。

【0023】なお、対イオン交換反応時の温度は、溶媒の沸点以下であれば特に制限されないが、通常室温で行われる。反応時間は、1～4時間程度である。

【0024】このようにして対イオン交換された、対イオンが一価の金属フッ素化物イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマーは、反応後、通常は水不溶物として水中から分離することができる。また、適当な水溶性溶剤を用いた均一条件で対イオン交換を行った場合には、反応溶液を大過剰量の水などの沈殿溶媒中に投入する方法、または加熱減圧下で溶媒を除去する方法などにより、対イオンが一価の金属フッ素化物イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマーを固体として得ることができる。

【0025】本発明により得られた対イオンが一価の金

属フッ素化物イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマーは、各種の熱可塑性樹脂の永久帯電防止剤として使用することができる。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ABS樹脂やポリオキシメチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、PPS樹脂、ポリカプロラクタム、ポリカプロラクトン、ナイロン66、ポリスルホン、ポリエステル、ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体、ポリイミド、ポリカーボナート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタンエラストマー等があげられる。これら熱可塑性樹脂のなかでも、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリカーボナート等の永久帯電防止剤として好ましい。なお、これらの熱可塑性樹脂に対する、本発明の四級アンモニウム塩基を有するポリマーを用いた永久帯電防止剤の添加量は、通常0.5～30重量%程度、好ましくは1～15重量%である。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、四級アンモニウム塩基を有するポリマーの対イオンの求核的攻撃による熱分解を抑制することができ、高温で射出成形を行う熱可塑性樹脂の帯電防止剤として四級アンモニウム塩基を有するポリマーを使用することが可能となる。

【0027】

【実施例】以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、処理条件および物性の評価条件を下記に示す。

【0028】実施例1

(1) アミノ基を有するポリマーの製造

スチレン100g、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート87g、キシレン63.3gおよびアゾビスイソブチロニトリル1gを、攪拌器、窒素導入管、温度計および還流冷却器を取り付けた2L反応容器に入れた。これらを攪拌、溶解させた後、窒素ガスを通じながら1時間かけて85℃まで加温し、この温度を保ちながら2時間重合した。さらに、スチレン100g、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート87g、キシレン63.3gおよびアゾビスイソブチロニトリル1gの混合液を2時間かけて滴下し、引き続き3時間重合を行いアミノ基を有するポリマーを得た。このポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で46000であった。

【0029】(2) 四級アンモニウム塩基を有するポリマーの製造

次いで、得られたアミノ基を有するポリマーに、N、N-ジメチルアセトアミド110gを加えて希釈した後、

ジエチル硫酸170.7gとポリエチレングリコール(平均分子量200)110gとポリエチレングリコール(平均分子量6000)55gの混合液を1時間かけて滴下し、四級化を行った。引き続き反応液を220℃まで徐々に加温して50mmHgまで減圧して、キシレンとN,N-ジメチルアセトアミドを除去した。

【0030】(3) 四級アンモニウム塩基を有するポリマーの対イオン交換反応

得られた四級アンモニウム塩基を有するポリマー100gをイオン交換水900gとともに攪拌器、温度計および滴下漏斗を取り付けた3L反応容器に入れ、室温で攪拌、溶解した。引き続き、5重量%テトラフルオロ硼素ナトリウム塩水溶液685.2g(対四級アンモニウム塩基200%当量)を2時間かけて滴下、攪拌した。生成した水不溶のポリマーを分離、水洗、乾燥することにより、対イオンがBF₄⁻イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマー70gを得た。得られたポリマーの¹³C-NMR(溶媒:DMSO-d₆、CH₃CH₂SO₄⁻のシグナル(15.1ppm、61.2ppm)のみ消失)から、対イオンの変換が定量的に進行したことを確認した。

【0031】実施例2

実施例1(3)において、5重量%テトラフルオロ硼素ナトリウム塩水溶液の代わりに、5重量%ヘキサフルオロリンナトリウム塩水溶液1048gを使用した以外は実施例1(3)と同様の方法で対イオン交換を行い、対イオンがPF₆⁻イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマー78.2gを得た。得られたポリマーの¹³C-NMR(溶媒:DMSO-d₆、CH₃CH₂SO₄⁻のシグナル(15.1ppm、61.2ppm)のみ消失)から、対イオンの変換が定量的に進行したことを確認した。

【0032】実施例3

実施例1(3)において、5重量%テトラフルオロ硼素ナトリウム塩水溶液の代わりに、5重量%ヘキサフルオロアンチモンナトリウム塩水溶液1614.3gを使用した以外は実施例1(3)と同様の方法で対イオン交換を行い、対イオンがSbF₆⁻イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマー91gを得た。得られたポリマーの¹³C-NMR(溶媒:DMSO-d₆、CH₃CH₂SO₄⁻のシグナル(15.1ppm、61.2ppm)のみ消失)から、対イオンの変換が定量的に進行したことを確認した。

【0033】実施例4

実施例1(3)において、5重量%テトラフルオロ硼素ナトリウム塩水溶液の代わりに、5重量%ヘキサフルオロ砒素ナトリウム塩水溶液1322.3gを使用した以外は実施例1(3)と同様の方法で対イオン交換を行い、対イオンがSbF₆⁻イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマー85.9gを得た。得られたポリ

マーの¹³C-NMR(溶媒:DMSO-d₆、CH₃CH₂SO₄⁻のシグナル(15.1ppm、61.2ppm)のみ消失)から、対イオンの変換が定量的に進行したことを確認した。

【0034】実施例5

(1) アミノ基を有するポリマーの製造

N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート180g、N,N-ジメチルアセトアミド180gおよびアゾビスイソブチロニトリル3gを、攪拌器、窒素導入管、温度計および還流冷却器を取り付けた2L反応容器に入れた。これらを攪拌、溶解させた後、窒素ガスを通じながら1時間かけて80℃まで加温し、この温度を保ちながら6時間重合した。さらに、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート180g、N,N-ジメチルアセトアミド180gおよびアゾビスイソブチロニトリル3gの混合液を2時間かけて滴下し、引き続き6時間重合を行うことによってアミノ基を有するポリマーを得た。このポリマーの重量平均分子量は64000であった。

【0035】(2) 四級アンモニウム塩基を有するポリマーの製造

次いで、得られたアミノ基を有するポリマーに、ジエチル硫酸353.1gを1時間かけて滴下して四級化を行った。

【0036】(3) 四級アンモニウム塩基を有するポリマーの対イオン交換反応

さらにメタノール720gを加えて希釈した後、40重量%テトラフルオロ硼素ナトリウム塩水溶液943g(対四級アンモニウム塩基150%当量)を室温で2時間かけて滴下、攪拌した。この溶液にイオン交換水200gを攪拌しながら添加し、ポリマーを不溶化して分離した。分離したポリマーをイオン交換水(20重量%)・アセトン(80重量%)の混合溶媒/メタノール(沈殿溶媒)系で再沈生成することにより対イオンがBF₄⁻イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマー670.8gを得た。得られたポリマーの¹³C-NMR(溶媒:DMSO-d₆、CH₃CH₂SO₄⁻のシグナル(15.1ppm、61.2ppm)のみ消失)から、対イオンの変換が定量的に進行したことを確認した。

【0037】比較例1

実施例1(2)で得られた四級アンモニウム塩基を有するポリマー100gをメタノール100gに溶解し、大過剰量のテトラヒドロフランに投入し、不溶ポリマーを分離し、テトラヒドロフランで洗浄したのち、乾燥して、対イオンがCH₃CH₂SO₄⁻イオンである四級アンモニウム塩基を有するポリマー74.8gを得た。

【0038】実施例および比較例で得られた四級アンモニウム塩基を有するポリマーについて以下の試験を行った。評価結果を表1に示す

【0039】(耐熱性) 熱分析装置(マック・サイエン

ス製、TG-DTA2000G、窒素雰囲気、昇温速度5℃/分)により、200℃～270℃および200℃～300℃における重量減少率を測定した。

【0040】(表面抵抗値)20重量%に調製したポリマー溶液を、ガラス板上に塗布、乾燥してフィルムを得た。得られたフィルムを25℃、50R.H.(湿度)で24時間調湿した後、印加電圧500Vでの1分

後の表面抵抗値を測定した(アドバンテスト製、TR8601)。

【0041】(変色)上記調湿したフィルムを、300℃で2分間処理し、変色の状況を観察した。

○：若色なし △：わずかに若色あり ×：若色顕著

【0042】

【表1】

	重量減少率		表面抵抗値 (Ω/\square)	変色
	200～270 (℃)	200～300 (℃)		
実施例1	1%未満	9%	1.1×10^{10}	○
実施例2	1%未満	7%	2.2×10^{10}	○
実施例3	1%未満	1%未満	2.1×10^{10}	○
実施例4	1%未満	1%未満	1.8×10^{10}	○
実施例5	1%未満	2%	0.6×10^9	○
比較例1	5%	30%	1.0×10^8 未満	×